

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平4-57860

⑦ Int. Cl.³

C 09 D 11/00
B 41 M 5/00
C 09 D 11/02

11/10

識別記号

P S Z
A
P T F
B
P T G
C
P T H
P T S

庁内整理番号

6917-4 J
8305-2 J
6917-4 J
6917-4 J
6917-4 J
6917-4 J

⑧ 公開 平成4年(1992)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全14頁)

⑨ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑪ 特 願 平2-168392

⑫ 出 願 平2(1990)6月28日

⑬ 発 明 者 齊 藤 恵 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑭ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑮ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑯ 代 理 人 弁理士 吉田 勝廣

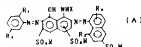
① 発 明 の 名 称

1. 発明の名称
インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

な

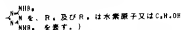
2. 特許請求の範囲

(1) カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク。



(上記一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機第4級アンモニウムを、R₁及びR₂はメチル基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を、R₃は水素原子、エトキシ基又はSO₃Mで置換されるスルホン酸基を、R₄は水素原子

又は水酸基を、Xは水素原子、アセチル基、ベンゾイル基、-SO₃C₂H₅、-SO₃C₂H₄CH₃、又は



(2) 染料の含有量が0.5〜2.0重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

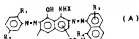
(3) 脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項1に記載のインク。

(4) 脂肪族一価アルコールの含有量が3〜15重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

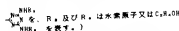
(5) 多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量が1.0〜5.0重量%の範囲にある請求項1に記載のインク。

(6) インクに熱エネルギーを付与して微細孔から噴流としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂

脂の量が2重量%以下であるものであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。



(上記一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機第4級アンモニウムを、R₁及びR₂はメトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を、R₃は水素原子、エトキシ基又はSO₃Mで表されるスルホン酸基を、R₄は水素原子又は水酸基を、Xは水素原子、アセチル基、ベンゾイル基、-SO₂C₆H₄、-SO₂C₆H₄OH、又は



(7) 記録方法がオンデマンドタイプの記録方法である請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(8) 染料の含有量が0.5～2.0重量%の範囲にある請求項6に記載のインクジェット記録方法。

は、蒸着ヘッドを使用することにより、高解像度の記録画像が高濃度で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方法では、インクとして各種の水溶性染料を水又は水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣る為、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

又、染料が水溶性である為、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。即ち、記録画像に雨、汗、或いは飲食用の水がかかったりした場合、記録画像が薄んだり、消失することがある。

一方、ボールペンの染料を用いた文房具においても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水性の問題を解決する為、種々の文房具用水性顔料インクの開発がなされている。水性顔料インクを用いた為、分散安定性、ペン先でのインクの固着防止、ボールペンのボールの摩擦防止が検討されている。

法。

(9) 脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(10) 脂肪族一価アルコールの含有量が3～15重量%の範囲にある請求項6に記載のインクジェット記録方法。

(11) 多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量が10～50重量%の範囲にある請求項6に記載のインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はとりわけインクジェットプリンターに適用したインクに関し、更に詳しくは、記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によりインクを加熱させて記録を行なうインクジェット記録方法に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方法は、記録時の騒音の発生が少なく、又、カラー化対応が容易で、更に

例えば、特開昭61-246271号公報には、水溶性樹脂として親水性付加重合性単量体とスチレン及び/又はスチレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩もしくは金属塩を使用することにより、分散安定性及び耐乾性性を改良した筆記具用インク組成物が開示され、特開昭62-72774号公報には、ポリシロキサンを使用することにより、吐出ダウン現象が起こらず、インク切れ現象が起こらないボールペン用水性顔料インクが開示されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、従来のカーボンブラックを使用した顔料インクをインクジェット記録に使用した場合、印字物の鮮明性は染料インクを用いたものに比べ格段に改良されることは前述した通りであるが、その後の研究によりインクジェット記録の特徴の一つである印字物の濃度が染料インクを用いて印字したものより劣るという不都合が生じ、た。

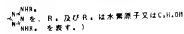
又、印字濃度を上げる為には顔料濃度を高くすることが考えられるが、高濃度の顔料インクをインクジェットプリンターに使用した場合、吐出安定性に悪い影響を起すという欠点があった。

又、顔料インクという分散系をインクジェット記録に使用する場合、長時間の放置によるヘッド先端での固着防止は重要な技術課題であり、インクの時成は、信頼性ある顔料インクを設計する上で重要なポイントである。

更に、従来の顔料インクの中には、比較的短時間で吐出性に悪影響を及ぼすもの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間に渡って連続吐出を行った場合には吐出が不安定になり、ついに吐出しなくなるといった問題が生じている。

そこで、本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解消し、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行なうことが出来るインク及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

及びR₁はメトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を、R₂は水素原子、エトキシ基又はSO₂Mで置換されるスルホン基を、R₃は水素原子又は水酸基を、Xは水素原子、アセチル基、ベンゾイル基、-SO₂C₆H₅、-SO₂C₆H₄CH₃又は



(付 用)

本発明のインクは、熱エネルギーを用いたインクジェットプリンターにより吐出した特性を有している。

熱エネルギーを用いたインクジェット記録方法は、薄層の発熱抵抗体上でのインクの蒸発による発泡現象を吐出エネルギー発生源として利用しており、染料を吐出したインクによって実用化されている。

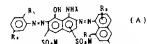
この方式では、1滴毎当り3μsec～12μsecという極めて短い時間ではあるが、薄層の発熱抵抗体上のインク層は最高到達温度で200℃

更に本発明の目的は、記録画像の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性、耐マーカー性に優れ、しかも記録画像の濃度が高いインクを提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下であるインクであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とするインク、及び上記インクに熱エネルギーを付与して微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法である。



(上記一般式において、Mはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機第4級アンモニウムを、R₁

～300℃或はそれ以上の温度になると揮発されている。その為、インクの熱安定性は吐出安定性を付与する為極めて重要な要件である。

本発明者は、熱エネルギーを利用したインクジェット記録に、文書用に提案されている様な顔料インクをそのまま使用すると吐出に悪い影響を起す原因を調査した結果、いくつかの要因を見出した。

一つはこうした文書用インクにパルス印加すると、その熱的作用により薄層の発熱抵抗体に堆積物が出来、インクの発泡が不完全になる為吐出の乱れや不吐出が発生することである。

更には、発熱抵抗体上に堆積物が発生していても発泡が不完全で液滴の吐出印加パルスに反応出来ないで不吐出が発生する場合もある。

つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させる為には、インクが薄層の発熱抵抗体上で所望の状態で発泡し、更に、所望の時間で発泡と消泡を繰り返すことが出来る性能を有していなければならない。

しかしながら、従来の文房具用インクではそれらの性能を満足していない。インクジェット記録装置に充填し記録を行わせると上記の様な様々な不都合なことが起こる。

そこで本発明者らは水性顔料インクで熱的に安定で、しかも最適な発色が可能なインクの性能を探求研究した結果、インクに含まれる顔料が吸着する水性樹脂の量を2重量%以下、より好ましくは1重量%以下とし、水性有機溶剤として多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを使用することにより、樹脂の発熱抵抗性上においてインクがどの様な運動条件でも正確に発色し、更に長期に渡っても発熱抵抗性上に堆積物を発生しないことを見出した。

更に、安定吐出を維持しながら記録画像の濃度を高くする為には、前記した特定の染料が通じていることを見出し本発明を完成したのである。

尚、本発明という溶解している水性樹脂とは、インク中で顔料に吸着していない溶媒体中に

溶解した状態の樹脂を指す。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用するカーボンブラックは、市販品として入手出来るものの他に、カーボンブラックを異性活性剤や高分子分散剤等で表面処理したもの、グラフトカーボン等も使用可能である。

カーボンブラックの含有量は、適量により異なるが、インク全質量に対して3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いられる。

分散剤としては顔料分散に用いられる水性樹脂が使用出来、かかる水性樹脂としては好ましくは、酸価が50~300、より好ましくは70~250の樹脂を使用する。

顔料と水性樹脂との結合は疎水結合であるが、樹脂の酸価が大きい(つまり親水性が強くなる)と樹脂が染料表面に吸附通りに吸着され得ず、顔料溶液中の未吸着樹脂成分が多くなってしまふ。一方、樹脂の酸価が小さい(つまり親水性

が低い)と樹脂が水に溶解しなくなる。

尚、本発明という樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量(meq)で表される。

具体的に使用可能な樹脂は、アミン又は塩基を溶解させた水溶液に可溶であるものならどんなものでも使用可能で、リグニンスルホン酸、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、ステレン-アクリル酸共重合体、ステレン-アクリル酸-アクリル酸共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、ステレン-マレイン酸-アクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸-アクリル酸共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、或は、これらの塩、β-ナフタレンスルホン酸共重合体、β-ナフタレンスルホン酸共重合体のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子、或いはこれらの混合物等が挙げられる。

これらの水性樹脂の含有量は、用いる顔料と

水性樹脂の種類によっても異なるが、インク中で顔料に吸着していない水性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下にする量であればよく、顔料と水性樹脂との比が質量比で3:2~10:1、好ましくは3:1~10:1、より好ましくは10:3~10:1になる量が好ましい。

本発明で用いる多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,5-ヘキサトリオール、ジオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等の多価ア

特開平4-57860 (5)

ルコールの硫酸アルキルエーテル類が挙げられる。

これらの多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量は10～50重量％、より好ましくは20～40重量％の範囲であり、含有量が10重量％未満ではノズル先端での目詰まりを防止するのに十分ではなく、50重量％を超えると、印字物の印字品位が低下する。

脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類が挙げられる。

この中でもエチルアルコールはインクの吐出安定性を大幅に向上させるので、とりわけ好ましいものである。

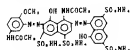
脂肪族一価アルコールの含有量は3～15重量％、好ましくは3～10重量％の範囲であり、含

有量が3重量％未満ではプリンターの駆動条件の悪化に対して素に安定した吐出を得ることは出来ず、15重量％を超えると印字物の印字品位が低下する傾向にある。

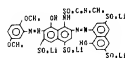
水の含有量は10～60重量％、より好ましくは10～50重量％の範囲である。

本発明で用いる一般式(A)で表わされる染料は、発色性の良好な染料であり、好ましい具体例を以下に示す。

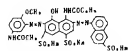
(1)



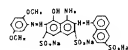
(2)



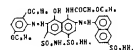
(7)



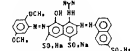
(8)



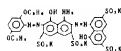
(9)



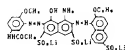
(10) HOH2C-CH2-NH-C(=O)-NH2



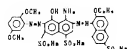
(3)



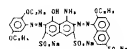
(4)



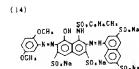
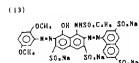
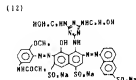
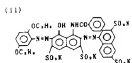
(5)



(6)



特開平4-57860 (6)



オンをカリウムイオンにし、除外濾過装置（ザルトリウス社製）を用いて酸塩基調整した後、溶液を高度乾燥して前記（3）の染料粉末を得た。

(8) ジアゾ化の原料にメナフチルアミン-6-スルホン酸とジメチルアニリンを用い、塩所に食塩を使用し、塩は上記と同様にして前記（8）の染料粉末を得た。

尚、上記の製造方法において、各化合物中のSO₃H基は条件によってアルカリ金属塩、アンモニウム塩又は有機アンモニウム塩であり得る。

一般式（A）の化合物のインク中の含有量は、0.5～2.0重量%が好ましく、0.5重量%未満では発色剤としての効果はなく、2.0重量%を超えると印字物の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性の低下を招く。

本発明のインクを構成する主要成分は以上の通りであるが、その必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防曇剤等を使用してもよい。

以上の如き染料は公知のアゾ染料の合成に準じて製造することが出来る。1例として前記（3）及び（8）の染料の合成例を挙げる。

(3)

H酸 0.1モルを水500mlに分散し、塩酸0.3モルを加え氷浴する。亜硝酸ソーダ0.1モルを水50mlに溶解したものを攪拌下に10℃以下で加えてジアゾ化する。別にH酸0.1モルを水500mlに分散し、苛性ソーダでpH6乃至7に調整して溶媒とし、これに上記のジアゾウム塩溶液を加えてカップリングせしめ、1時間攪拌する（pHは4乃至5、温度は約5℃に保つ）。ジエチルアニリン0.1モルを水300mlに分散し、上記と同様にしてジアゾ化し、これを上記の溶液に加えて第2カップリングを行なう（pHは8乃至9、温度は約5℃）。2時間攪拌塩化カリウムを加えて染料を沈殿させ濾過する。これを再び水に溶解して濃厚溶液とし塩化カリウムで塩析し濾過する操作を繰返すことにより不純物を除去すると同時に、染料のカウンターイ

オンを可能な水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジメチルアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等が挙げられる。

界面活性剤としては、脂肪族硫酸、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪族硫酸エステル塩類、アルキルアルシルホン硫酸塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適量添加して使用出来る。

その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01～5重量%が望ましい。この際、インクの質量濃度は35g/m²/cm²以上なる様に界面活性剤の添加量を決定することが好

特開平4-57860 (7)

ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明の様な記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ（記録紙上でのインク滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

又、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ類、有機酸や塩酸が挙げられる。

本発明のインクの作成方法としては、始めに、分散剤、アミン又は塩基、水を少なくとも含有する水溶液に原料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて適心分散処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記で挙げた様な成分を含み染料を完全に溶解した溶液を加え、攪拌しインクとする。

とりわけ本発明の分散液を重量濃度以下にする場合には、作成方法において、樹脂、アミン又は塩基及び水を含む水溶液を50℃以上、30分間以上

攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミン又は塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン又は塩基量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミン又は塩基の量は以下の式によって求められる。

$$\text{アミン又は塩基の量 (g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミン又は塩基の分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000}$$

更に原料を含む水溶液を分散処理する前にブレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。

このブレミキシング操作は、原料表面の濡れ性を改善し、原料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

又、分散液に添加される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ類が好ましい。

一方、本発明に使用する分散剤は、一般に使用される分散剤なら、如何なるものでもよいが、例えば、ポールミル、ロールミル、サンドミル等が挙げられる。

その中でも、高濃度のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する原料を得る方法としては、分散後の粉砕メディアのサイズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、攪拌時間を長くする、吐出速度を遅くする等の手段が用いられる。又は、それらの組合せが挙げられる。

間、本発明に係る本発明の樹脂量を測定する方法としては、超遠心機等を用いて原料分と染料に吸着された樹脂分を分離させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon, 全有機炭素計) や、重量法（上澄み液を蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法）等が好適に用いられる。

本発明のインクは、熱エネルギーの作用により滴液を吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用出来ることはいうまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な装置としては、記録ヘッドの直内のインクに記録液に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。その主要部であるヘッド構成例を図1～図4、第1～b図及び第2図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、熱隔

特開平4-57860 (B)

記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを備えて得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の熱伝導性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15の内で示される領域が急激に発熱し、ここに押しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録材料25に向かって飛翔する。第2図には第1-a図に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ滴25を有するガラス板27と、第1-a図に説明したものと同様な発熱ヘッド28を

密着して製作されている。

例、第1-a図は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、第1-b図は第1-a図のA-B線での切断面である。

第3図に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。

第3図において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と意定方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。要は63はブレード61に隣接して設けられるインク収容体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、収容体

63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び収容体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を駆動して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と駆動部とに係合し、キャリッジ66の一端はモータ68によって駆動されるベルト69と駆動（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される搬送ローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面に対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて給紙ローラ53を配した被記録材へ順次送られる。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド面復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。例、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の領域で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動によって上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク筒であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク筒40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク収容体である。

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含有させたインク収容体が収納されており、かかるインク収容体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド71からインク滴として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内部を大気と連通させる溝

とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック（MCF-8B、三菱化成製）20部、エタノール5部を加え、30分間ブレイキングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：バルミル（アシダ製）

粉砕メディア：ガラスビーズ（0.8～1.2mm径）

粉砕メディアの充填率：50%（体積）

吐出速度：100mL/min

更に遠心分離処理（12000rpm、15分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの前成）

40部

上記分散液

1.5部

具体例（1）の染料

5部

グリセリン

3部

エチレングリコール

5部

エタノール

5部

の大気連通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

（実施例）

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特許に新しうない限り重量基準である。

実施例1

（原料分散液の調製）

スチレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル共重合体（酸価185、平均分子量13000）

5部

モノエタノールアミン

2部

イオン交換水

63部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ

ジエチレングリコール

10部

イオン交換水

35.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、

攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

実施例2

実施例1の組成で具体例（1）の染料を具体例

（2）の染料に代えて実施例1の条件で分散及び遠心分離を行い、黒色の本発明のインクを得た。

実施例3

（原料分散液の調製）

α -メチルスチレン-スチレン-アクリル酸共重合体（酸価185、平均分子量17000）

4部

アミノメチルプロパノール

2部

イオン交換水

65.5部

ジエチレングリコール

5部

ニッコールBL-9EX（日光ケミカル製）

特開平4-57860 (10)

部) 0 5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に
加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に
カーボンブラック(MA-100、三豊化成機
製)16部、エタノール7部を加え、30分間ブ
レミキシングを行った後、下記の条件で分散処理
を行った。

分散機：サンドグラインダー(五十嵐機械
製)

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ(1mm
径)

粉砕メディアの充填率：50% (体積)

粉砕時間：5時間

更に速心分散処理(12000rpm、20
分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とし
た。

(インクの作成)

50部

上記分散液

1 5部

真体例(3)の染料

5部

グリセリン

予め作成しておき、希釈して所望の樹脂濃度を
調整してもよい。この溶液にカーボンブラック
(MCF-88、三豊化成機製)20部、エタ
ノール5部を加え、30分間ブレミキシングを
行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー(五十嵐機械
製)

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ(2mm
径)

粉砕メディアの充填率：40% (体積)

粉砕時間：3時間

更に速心分散処理(12000rpm、20
分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とし
た。

(インクの作成)

40部

上記分散液

1 5部

真体例(6)の染料

1 5部

ジエチレングリコール

1 5部

エタノール

1 5部

ポリエチレングリコール(PEG300)5部

ジエチレングリコール 7 5部

エタノール 1 5部

ポリエチレングリコール(PEG300)5部

イオン交換水 29 5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、

攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所
定の分量を追加し、1時間攪拌して本発明のインク
を得た。

実施例4

(原料分散液の調製)

ステレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル共
重合体(数値165、平均分子量8200)

7部

モノエタノールアミン

3部

イオン交換水

60部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に

加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶
解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を

イオン交換水 39 5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、

攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所
定の分量を追加し、1時間攪拌して本発明のインク
を得た。

実施例5

(原料分散液の調製)

ステレン-アクリル酸-メタクリル酸メチル共

重合体(数値180、平均分子量10000)

6部

モノエタノールアミン

2部

イオン交換水

64部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に

加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶
解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないこ
とがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を

予め作成しておき、希釈して所望の樹脂濃度を
調整してもよい。この溶液にカーボンブラック
(MCF-88、三豊化成機製)20部、エタ

ノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散液：サンドグラインダー（五十嵐薬種株式会社）

粉砕メディア：ガラスビーズ（1mm径）

粉砕メディアの充填率：50%（体積）

粉砕時間：3時間

更に遠心分離処理（12000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	50部
異体例（10）の染料	1、5部
ジエチレングリコール	12、5部
エタノール	1、5部
ポリエチレングリコール（PEG300）	5部
イオン交換水	20、5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量を追加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

粉砕メディア：ジルコニウムビーズ（1mm径）

粉砕メディアの充填率：50%（体積）

粉砕時間：5時間

更に遠心分離処理（12000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

（インクの作成）

上記分散液	30部
異体例（11）の染料	1、5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	7、5部
イソプロピルアルコール	1、5部
ポリエチレングリコール（PEG300）	5部
イオン交換水	20、5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量を追加し、1時間攪拌して本発明のインクを得た。

比較例1

を得た。

実施例6

（染料分散液の調製）

スチレン-アクリル酸-メタクリル酸-ブチル共重合体（数値179、平均分子量18000）

2部

モノエタノールアミン

2部

イオン交換水

70部

エチレングリコール

5部

上記成分を混合し、クォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調製してもよい。この溶液にカーボンブラック【MCF-88、三菱化成樹脂】16部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散液：サンドグラインダー（五十嵐薬種株式会社）

上記実施例1の組成において染料を除外し、更にカーボンブラックの濃度を12部とし分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

比較例2

上記実施例2の組成において染料をダイレクトブラック19に変更し分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

比較例3

上記実施例1の組成においてエタノールを除外して分散処理を行い比較用の黒色インクを得た。

上記実施例及び比較例のインクを赤く用いて、熱エネルギーを付与してインクを吐出させるオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置（キヤノン社製、キャノワードロー50）を用いて下記に試験を行った。その結果を下記図1に示す。

T₁：印字物の堅牢性

（耐光性）

上記インクを用いて作成した印字サンプルをキ

時間平4-57860 (12)

セノンファードメーター（ブラックパネル63
で、温度75%）に100時間曝露し、処理前後
の色の変化（色差）処理前後のCIE L*a*b
表色法による色の変化の色差値（標準上の距離）
を測定する。

印刷サンプルを水運水に5分間浸し、処理前後
の印刷物の光学濃度の变化を測定する。
（耐マーキング性）

印刷サンプルの上を市販のマーキングペン（筆
光ペン）を用いてなぞり、印刷物の汚染度合いを
評価する。

○：印刷面において尾引き等の汚れが全くな
い。

×：印刷面において尾引きがひどく、印刷物の
汚染がひどい。

T₁：印刷物の光学濃度

印刷物をマクベス濃度計（RD918）を用い
て測定。

T₂：プリント一時停止後の再プリント時の目録

値。

△：6乃至9回の回復操作で正常な印字が可
能。

×：11回以上の回復操作で正常な印字が可
能。

T₃：吐出安定性

5度及び40度において連続吐出を行い、不吐
出の発生する時間を測定した。

T₄：得られたインクを超音波洗浄装置（ベッ
クマン社製）で50000rpm、5時間連続処
理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を洗濯
させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥機
にて（60度、2.4時間）乾燥固化する。この精
製液はのびインクに対する百分率を算出し残存率
率濃度とする。

評価結果を下記表1に示した。表中の評価に
ついて、T₁の耐光性については、夫々の色差の
結果を、耐水性については処理前後の印刷物の濃
度から計算した色差係数を、T₂においては印
字物の反射濃度を記載した。

り

プリンタに所定のインクを充填して10分間通
続して英数字を印字した後プリントを停止し、
キャップ等をしない状態で10分間放置した後、
再び英数字を印字して文字のカスレ、欠け等の
不良箇所の有無により判定した（20±5度、10±
15%RHの条件にて放置）。

○：1文字目から不良箇所なし。

△：1文字目の一画がカスレ又は欠ける。

×：1文字目が全く印字出来ない。

T₅：プリント長期停止後の再プリント時の目録
り回復性

プリンタに所定のインクを充填して10分間通
続して英数字を印字した後プリントを停止し、
キャップ等をしない状態で7日間放置した後、ノ
ズル目録りの回復操作を行い、文字のカスレ、欠
け等のない正常な印字が可能となる迄の回復操作
回数を判定した（60度、10±5%RHの条件にて放
置）。

○：1乃至5回の回復操作で正常な印字が可

表1. 評価

	T ₁			T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
	耐光性	耐水性	耐マー カ性					
実験例1	1.7	95%	○	1.34	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.3
実験例2	1.4	87%	○	1.35	○	△	2.5時間以上 5.0時間以上	0.2
実験例3	1.5	97%	○	1.32	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.2
実験例4	1.7	95%	○	1.34	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.3
実験例5	1.2	95%	○	1.34	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.8
実験例6	1.4	98%	○	1.35	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.3
比較例1	0.3	100%	○	1.15	○	○	2.5時間以上 5.0時間以上	0.1
比較例2	0.5	100%	○	1.13	○	△	4時間 3.0時間	0.2
比較例3	1.4	95%	○	1.28	○	○	安定性出せず 安定性出せず	0.3

（印字に使用した顔料：ゼロックス4024顔料、T₁：上澄み液、T₂：40度）

[発明の効果]

如上説明した様に本発明のインクは、インクジェットプリンターに適用したときに、長時間放置してもヘッド先端におけるインクの固化を生じることがなく、印字物の鮮明性に優れることは勿論のこと、印字物の濃度が高く、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、信頼性にも優れるという効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

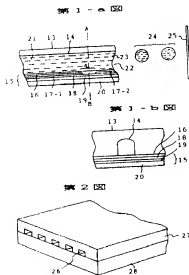
第1-a図、第1-b図はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。



61. ワイピング部材

62. キャップ

63. インク吸収体

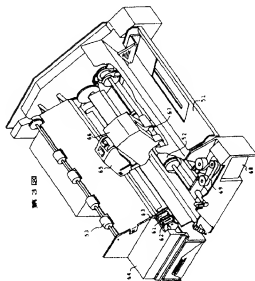
64. 吐出回復部

65. 記録ヘッド

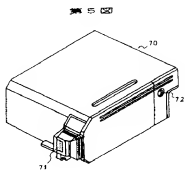
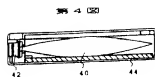
66. キャリッジ

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁護士 志 田 勝 広



特開平4-57860 (14)



S4 1 PI P 4057860"
?t 4/5/1

4/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008984227 **Image available**

WPI Acc No: 1992-111496/199214

XRAM Acc No: C92-052075

XRPX Acc No: N92-083335

Ink for ink jet recording - comprises carbon ϕ black, water-soluble resin, polyhydric alcohol (alkylether) aliphatic monohydric alcohol, water and dye

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4057860	A	19920225	JP 90168392	A	19900628	199214 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90168392 A 19900628

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4057860	A		14		

Abstract (Basic): JP 4057860 A

Ink comprises carbon black, a water soluble resin, a polyhydric alcohol and/or its alkylether, an aliphatic monohydric alcohol and water in which the amt. of the water soluble polymer dissolved is up to 2 wt. % and a dye (A) is contained. where M = alkali metal, anion of ammonium, organic quat. ammonium, R1, R2 = methoxy, ethoxy, acetylmino, R3 = H, ethoxy, sulphonic acid as SO3M, R4 = H, OH, X = H, acetyl, benzoyl, -SO2C6H5, -SO2C6H4CH3, gp. (i) R5, R6 = H, -C2H4OH.

Pref. the content of the dye is 0.5-2.0 wt. %. The aliphatic monohydric alcohol is ethylalcohol. The content of the aliphatic monohydric alcohol is 3-15 wt. %. The content of the polyhydric alcohol and/or its alkylether is 10-50 wt. %. The ink is used for an ink jet recording method using heat energy. The recording method is an on-demand type.

USE/ADVANTAGE - The ink does not solidify after leaving for long time at using for an ink jet printer and exhibits durability and high concn. of the printed matter, and is capable of jetting stably even during fluctuation of the driving condation and long time driving.

Dwg.0/5

Title Terms: INK; INK; JET; RECORD; COMPRISE; CARBON; BLACK; WATER; SOLUBLE ; RESIN; POLY; HYDRIC; ALCOHOL; ALIPHATIC; MONO; HYDRIC; ALCOHOL; WATER; DYE

Derwent Class: A97; E21; G02; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI